

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年4月8日 (08.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/030428 A1

(51) 国際特許分類: H05K 3/34, H01L 23/12

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012183

(22) 国際出願日: 2003年9月24日 (24.09.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-283301 2002年9月27日 (27.09.2002) JP
特願2002-291187 2002年10月3日 (03.10.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友特殊金属株式会社 (SUMITOMO SPECIAL METALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒541-0041 大阪府 大阪市 中央区 北浜四丁目7番19号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 近藤 益雄

(KONDO, Masuo) [JP/JP]; 〒567-0035 大阪府 茨木市 見付山 1-10-16-330 Osaka (JP). 菊井 文秋 (KIKUI, Fumiaki) [JP/JP]; 〒587-0032 大阪府 南河内 郡美原町 さつき野東 1-13-15 Osaka (JP).

(74) 代理人: 奥田 誠司 (OKUDA, Seiji); 〒540-0038 大阪府 大阪市 中央区 内淡路町一丁目3番6号 片岡ビル 2階 奥田国際特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

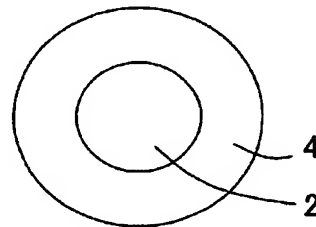
(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,

[続葉有])

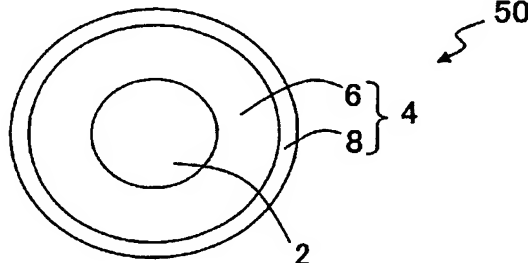
(54) Title: SOLDER-COATED BALL AND METHOD FOR MANUFACTURE THEREOF, AND METHOD FOR FORMING SEMICONDUCTOR INTERCONNECTING STRUCTURE

(54) 発明の名称: はんだ被覆ボールおよびその製造方法、ならびに半導体接続構造の形成方法

(a)



(b)

(57) Abstract: A solder-coated ball (50) which has a core (2) having the shape of a ball and, provided around the core (2), a solder layer (4) comprising Sn and Ag, wherein the solder layer (4) contains water in an amount of 100 μ l/g or less in terms of the steam in the standard state.

[続葉有])

WO 2004/030428 A1



AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

はんだ被覆ボールおよびその製造方法、ならびに半導体接続構造の形成方法

5

技術分野

本発明は、BGAなどの半導体装置の入出力端子等として用いられるはんだ被覆ボールおよびその製造方法等に関する。

10

背景技術

コンピュータ機器の高性能・小型化や情報ネットワーク機器の普及に伴い、それらに用いられるプリント基板も、より高密度実装化が要求されるようになった。従来、高密度表面実装部品は、部品周囲にリード端子を持つQFP (Quad Flatpack Package) などが多く用いられていたが、近年、比較的小型で、多ピン化が可能でBGA (Ball Grid Array) が用いられるようになっている。また、水晶振動子と温度補償用のICとを積み重ねる際のスペーサ部材としての用途もある。

15

20

BGA (Ball Grid Array) は、図2 (a) および (b) に示すように、LSIチップの下面に、インターポーザ62を介して、はんだ被覆ボール50が接合されたLSIパッケージである。はんだ被覆ボール50は、インターポーザ62の一方の面に格子配列状に配列されており、パッケージの入出力端子である。このはんだ被覆ボール50は、例えば直径が0.1～1.0mm程度の微小球で

あり、例えば金属からなる球の表面に、はんだ層が形成されて構成されている。

電解めっき法により、鉛－錫系の材料を用いて上記はんだ層を形成した場合、はんだ被覆ボールを加熱溶融してインターポーザのパッドに接合すると、装着されたはんだ層の内部にボイド（空隙）が形成され
5 という問題がある。ボイドの発生により、インターポーザとはんだ被覆ボールとの間で接続不良または位置ずれが生じるため、BGAの信頼性の低下が問題になる。

本願出願人は、上記ボイドの原因が、電解めっきによって形成されたはんだ層中に吸蔵される水素ガスにあり、この水素ガスの発生量を低減させることにより、ボイドの発生を抑制できることを見出した。
10 これに基づいて、本願出願人は、めっき液中の鉛および錫のイオン濃度と、電解めっきを行う際の電流密度とを制御することにより、はんだ層中に吸蔵される水素ガス量を低減させて、ボイドの発生を低減する
15 方法を開示している（例えば特開平10－270836号公報（第2頁および3頁））。

近年、鉛を含むはんだは、無鉛はんだ（Pbフリーはんだ）に置き換えられつつある。無鉛はんだとしては、例えばSn－Ag系はんだ、またはSn－Ag－Cu系はんだなどが用いられている。

発明の開示

電解めっき方法を用いてSn－Ag系はんだ層を有するはんだ被覆ボールを作製し、これを加熱溶融すると、上述した鉛－錫系のはんだ層を有するはんだ被覆ボールの場合と同様にボイドが発生した。後述
25 するように本発明者が検討した結果、このボイドは鉛－錫系とは異な

り、水素ガス以外の要因によって発生しており、 $Sn-Ag$ 系に特有の問題であることが分かった。

本発明は上記諸点に鑑みてなされたものであり、加熱溶融時におけるボイドの発生が抑制された $Sn-Ag$ 系はんだ層を有するはんだ被覆ボール、およびその製造方法ならびに半導体接続構造の形成方法を
5 提供することを目的とする。

本発明のはんだ被覆ボールは、ボール状のコアと、前記コアを包囲するように設けられた Sn および Ag を含むはんだ層とを有し、前記はんだ層に含まれる水分量が、標準状態の水蒸気量で $100\mu l/g$
10 以下であり、これにより上記の課題が解決される。

前記はんだ層は、 Sn と Ag との合金を含んでもよい。

前記はんだ層は、前記コアを包囲するように設けられた第1の金属層と、前記第1の金属層を包囲するように設けられた第2の金属層とを有し、前記第1の金属層および前記第2の金属層のいずれか一方は
15 Sn を含み、他方は Ag を含んでもよい。

前記コアは Cu 、 Al 、または樹脂で形成されることが好ましい。

前記はんだ層の Ag の質量百分率が、 0.5% 以上 4.0% 以下であることが好ましい。

前記はんだ層は、 Cu 、 Sn および、 Ag を含むことが好ましい。

前記はんだ層の Ag の質量百分率が 3.5% であることが好ましい。
20

本発明のはんだ被覆ボールの製造方法は、ボール状のコアを用意する工程と、電解めっき法を用いて、前記コアを包囲するように、 Sn および Ag を含むめっき層を形成する工程と、前記めっき層が形成された前記コアを加熱し、前記めっき層を所定の時間溶融状態に保つ工

程と、溶融状態にある前記めっき層を固化してはんだ層を形成する工程と、を包含し、これにより上記の課題が解決される。

前記めっき層を形成する工程は、S nとA gとを含む合金めっき層を形成する工程を含んでもよい。

- 5 前記めっき層を形成する工程は、さらに、A gを含むめっき層を形成する工程を含んでもよい。

前記めっき層を形成する工程は、前記コアを包囲するように、S nを含む第1めっき層を形成する工程と、前記コアを包囲するように、A gを含む第2めっき層を形成する工程とを包含してもよい。

- 10 前記はんだ層はC u、S nおよびA gを含んでもよい。

前記はんだ層は、A gの質量百分率が0.5%以上4.0%以下であることが好ましい。

前記はんだ層は、A gの質量百分率が3.5%であることが好ましい。

- 15 本発明のはんだ被覆ボールは、上記記載の方法で製造されることが好ましい。

本発明のはんだ被覆ボールの製造方法は、ボール状のコアを用意する工程と、前記コアを包囲するようにS nおよびA gを含むはんだ層を形成する工程とを包含し、前記はんだ層を形成する工程は、トリス
20 (3-ヒドロキシプロピル) フォスフィン10～25g/1、有機スルホン酸S n15～25g/1、有機スルホン酸A g0.3～1.5g/1、有機スルホン酸50～100g/1、およびアンモニアを含むめっき液を用いて電解めっき法により、S nとA gとの合金を含む第1のはんだ層を形成する工程を含み、前記第1のはんだ層のA gの

質量百分率が 0.5% 以上 2.5% 以下であり、これにより上記の課題が解決される。

前記めっき液は、チオ尿素 3 ~ 12 g / l をさらに含むことが好ましい。

- 5 前記はんだ層を形成する工程は、さらに、A g を含む第 2 のはんだ層を形成する工程を含んでもよい。

前記第 2 のはんだ層は、電解めっき法、蒸着法またはコロイド法によって形成されてもよい。

- 10 前記第 2 のはんだ層は電解めっき法によって形成され、かつ厚さが 0.5 μ m 以下であることが好ましい。

前記はんだ層の A g の質量百分率は、3.0% 以上 4.0% 以下であることが好ましい。

前記第 1 のはんだ層は、厚さが 3 μ m 以上 50 μ m 以下であることが好ましい。

- 15 前記コアは Cu、Al、または樹脂で形成されていることが好ましい。

前記はんだ層の A g の質量百分率が 3.5% であることが好ましい。

前記コアは、直径が 0.05 mm 以上 1 mm 以下であることが好ましい。

- 20 本発明のはんだ被覆ボールは、上記に記載の方法で製造されることが好ましい。

本発明の半導体接続構造の形成方法は、上記に記載された方法を用いて製造されたはんだ被覆ボールを用意する工程と、導電材料で形成されたパッドが配置された基板を用意する工程と、前記はんだ被覆ボールを前記パッド上に配置した状態で、前記はんだ被覆ボールを加熱

25

することによって、前記はんだ層を熔融状態にする工程と、前記熔融状態にあるはんだ層を固化する工程とを包含し、これにより上記の課題が解決される。

5 本発明のはんだ被覆ボールは、ボール状のコアと、前記コアを包囲するように設けられたS nおよびA gを含むはんだ層とを有するはんだ被覆ボールであって、前記はんだ層は、S nとA gとの合金から形成された第1のはんだ層を含み、前記第1のはんだ層のA gの質量百分率が0.5%以上2.5%以下であり、かつ、前記はんだ層に含まれる水分量が、標準状態の水蒸気量で $100\mu\text{l/g}$ 以下であり、
10 これにより上記の課題が解決される。

前記はんだ層は、前記第1のはんだ層を包囲するように設けられた第2のはんだ層をさらに含んでもよい。前記第2のはんだ層は、A gを含み、厚さが $0.5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

15 前記はんだ層のA gの質量百分率が、3.0%以上4.0%以下であることが好ましい。

前記第1のはんだ層は、厚さが $3\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

前記コアはCu、Al、または樹脂で形成されていることが好ましい。

20 前記はんだ層のA gの質量百分率が3.5%であることが好ましい。
前記コアは、直径が 0.05mm 以上 1mm 以下であることが好ましい。

本発明の半導体装置は、上記のはんだ被覆ボールを備えることが好ましい。

図面の簡単な説明

図 1 (a) および (b) は、本発明の実施形態 1 および 2 のはんだ被覆ボールの断面図である。

図 2 (a) および (b) は、それぞれ、本発明の実施形態 1 および 2 のはんだ被覆ボールを用いた B G A の斜視図および断面図である。

図 3 (a) および (b) は、本発明の半導体接続構造の形成方法の一例を説明する図である。

図 4 (a)、(b) および (c) は、ボイドの確認方法を説明する図である。

図 5 (a) および (b) は、実施例 1 および比較例 1 のそれぞれの写真撮影の結果である。

発明を実施するための最良の形態

本願発明者らは、電解めっき法を用いて形成された $S n - A g$ 系のはんだ層を備えるはんだ被覆ボールを加熱溶融した場合に発生するボイドの原因を証明するために、加熱溶融時にはんだ層から放出されるガスの分析を行った。この結果、放出ガスの主成分が水蒸気であることを見出した。本願発明者らは、この事実に基づいて以下に示す知見を得た。

放出ガスの主成分である水蒸気は、電解めっき法によってはんだ層を形成した際、はんだ層にトラップされた水分が、加熱溶融時に気化したものである。加熱溶融時に、水蒸気のはんだ層から放出され、その結果、ボイドが形成された。さらに、はんだ層に水分（加熱によって水蒸気を発生させる成分）がトラップされる原因は、主として、はんだ層に含まれる $A g$ 成分にあり、例えば、電解めっき工程で $A g$ の

加水分解生成物（例えば $\text{Ag}(\text{OH})$ ）が形成されたことによると考えられる。

上述した知見に基づいて、以下に説明する本発明に至った。

（実施形態 1）

5 図 1 に、本発明の実施形態 1 のはんだ被覆ボール 50 の断面図を示す。図 1 に示すように、はんだ被覆ボール 50 は、ボール状のコア 2 と、コア 2 を包囲するように設けられた、 Sn および Ag を含むはんだ層 4 とを有している。はんだ層 4 は、図 1（a）に示すように単層で形成してもよいし、図 1（b）に示すように多層で形成してもよい。
10 このはんだ層 4 は、はんだ層 4 に含まれる水分量が、標準状態の水蒸気量で $100 \mu\text{l/g}$ 以下であるように制御されている。

はんだ被覆ボール 50 は、はんだ層 4 に含まれる水分量が上記のように十分低く制御されているので、はんだ層 4 を加熱溶融した際にボイドが形成されるのを十分抑制できる。後の実施例で説明するが、
15 はんだ層 4 に含まれる水分量が上記の値以下に制御されている場合、はんだ被覆ボール 50 の接合強度の低下および位置ずれなどの不具合を十分に抑制できることが実験的に確認された。

本明細書において水分量とは、昇温脱離ガス分析装置（TDS : Thermal Desorption Spectrometer
20 （EMD-WA100S 電子科学（株）製））を用いて以下に説明する方法で測定したものをいう。はんだ被覆ボールを $2 \times 10^{-6} \text{Pa}$ 以下に排気した雰囲気下に配置し、 $0.5^\circ\text{C}/\text{sec}$ の速さで室温から 600°C まで昇温する。この間に発生するガスの質量を成分毎に四重極質量分析装置で測定する。質量数が 18 のガス成分を水として、
25 その総量を求め、標準状態の体積に換算する。これをはんだ層 4 の質

量で割ったものを水分量 ($\mu\text{l/g}$) とする。なお、はんだ層 4 の質量は、はんだ被覆ボール 50 の質量から、コア 2 の質量を引き算して求めた。このはんだ層 4 の質量は、100 個オーダーのサンプルの平均値である。100 個オーダーのはんだ被覆ボール 50 およびコア 2 の質量は、それぞれ、精密天秤を用いて測定されている。

はんだ被覆ボール 50 は、BGA や CSP (Chip size package) などの入出力端子に用いられる。図 2 に、はんだ被覆ボール 50 を備える BGA の一例を示す。図 2 (a) および (b) は、それぞれ、BGA 70 の斜視図および断面図である。図 2 (a) および (b) に示すように、BGA 70 は、インターポーザ 62 と、インターポーザ 62 の一方の面に搭載された半導体チップ 64 と、他方の面に接合された複数のはんだ被覆ボール 50 とを備えている。はんだ被覆ボール 50 は、図 2 (a) に示すように、インターポーザ 62 の面に格子状に配列されている。半導体チップ 64 は、樹脂 66 によって封止されている。半導体チップ 64 は、金属ワイヤ 68 およびインターポーザ 62 内に形成された配線 69 を介して、はんだ被覆ボール 50 と電氣的に接続されている。

上述したように本実施形態のはんだ被覆ボール 50 は、加熱溶融した際にボイドが形成されるのが十分抑制されるので、インターポーザ 62 にはんだ被覆ボール 50 を固定する際の接続不良や、位置ずれを抑制できるため、BGA の信頼性を高くすることができる。

以下、水分量が、標準状態の水蒸気量で $100\mu\text{l/g}$ 以下であるように制御されているはんだ層 4 を具体的に説明する。

はんだ層 4 は、図 1 (a) に示すように、Sn と Ag との合金を含む単層のめっき層で構成される。

あるいは、はんだ層 4 は、図 1 (b) に示すように複数の金属層で構成される多層構造を有していてもよい。すなわち、はんだ層 4 は、コア 2 を包囲するように設けられた第 1 の金属層 6 と、第 1 の金属層 6 を包囲するように設けられた第 2 の金属層 8 とで構成される。第 1 の金属層 6 および第 2 の金属層 8 のいずれか一方が S n を含む層であり、他方が A g を含む層である。上記のように、はんだ層 4 を多層構造にする場合であっても、実質的に、S n と A g との合金ではんだ層 4 を構成した場合と同様のはんだを、少なくとも接合状態において実現することができる。なお、はんだ層 4 を多層構造にする場合、はんだ層 4 を構成する各層の厚さを制御することにより、はんだ層 4 の組成を制御できる。

図 1 (b) に示すように、はんだ層 4 を多層構造とした場合、第 1 の金属層 6 および第 2 の金属層 8 の厚さは、目的とするはんだの組成比に基づいて決定される。また、S n を含む層と A g を含む層とを、第 1 の金属層 6 と第 2 の金属層 8 とのいずれに配置してもよいが、耐酸化性に優れた方を外側（第 2 の金属層 8）に形成することが好ましい。従って、例えばはんだ層 4 を S n 層と A g 層とで形成する場合、A g 層を第 2 の金属層 8 とする方が好ましい。

はんだ層 4 の A g の質量百分率は、所望とするはんだの組成に応じて適宜決定されるが、典型的には、A g の質量百分率が、0.5%以上 4.0%以下であることが好ましい。

コア 2 は、例えば C u で形成される。コア 2 を C u で形成した場合、加熱時にコア 2 から はんだ層 4 に C u が拡散し、この C u と、はんだ層 4 に含まれている S n および A g とが、はんだを構成する材料となる。すなわち S n - A g - C u 系のはんだが得られる。

コア 2 を C u で形成する場合、はんだ層 4 に含まれる A g の質量百分率を約 2 ～ 4 %、より好ましくは約 3 . 5 % に設定することが望ましい。はんだ層 4 に含まれる A g の質量百分率が上記の値であれば、加熱によって S n - A g - C u の三元共晶反応が起こり、単一の融点
5 (約 2 1 6 ℃) が得られるからである。また、この融点 (約 2 1 6 ℃) は、S n - A g の二元共晶の融点 (約 2 2 1 ℃) よりも低い。融点は、昇温速度 2 ℃ / 分で測定した D T A 曲線のオンセット温度 (溶融開始温度) とした。

なお、はんだ層の成分を共晶組成に設定すると、様々な利点を得られる。例えば、はんだ層を熔融状態にした場合に流動性が高く、作業性に優れる。また、固化したはんだの組成および組織の均一性が高いので、機械的な強度が高く、せん断強さ、引っ張り強さおよび耐衝撃性が高い。従って、共晶組成を有するはんだ層を用いることが好ましい。
10

コア 2 の材料は C u に限られない。コア 2 は例えば A l などの金属で形成してもよいし、樹脂で形成してもよい。コア 2 を樹脂で形成する場合には、コア 2 の表面に N i などの金属層を例えば無電解めっき法で形成し、その上にはんだ層 4 を例えば電解めっき法で形成することが好ましい。
15

次に、はんだ被覆ボール 5 0 の製造方法を例示する。
20

第 1 の方法は、めっき層を加熱溶融によって脱水する方法である。

まず、ボール状のコア 2 を用意する。次に、電解めっき法を用いて、コア 2 を包囲するように S n および A g を含むめっき層を形成する。

めっき層は、例えば、S n と A g との合金の電解めっきによって形成される。あるいは、めっき層は、S n と A g との合金を電解めっき
25

した（第 1 のめっき層を形成した）後、さらに A g を電解めっきする（第 2 のめっき層を形成する）ことによって、形成してもよい。あるいは、S n を電解めっきした（第 1 のめっき層を形成した）後、さらに A g を電解めっきする（第 2 のめっき層を形成する）ことによって形成してもよい。なお、S n と A g とは標準電極電位の差が大きいため、S n と A g との合金を工業的に電解めっきする場合、めっき条件の制御およびめっき液の管理に高い精度が要求されるが、上記めっき層を、S n を含むめっき層と A g を含むめっき層とで形成する場合、そのような高い精度は必要とされないため、電解めっきをより容易に行うことができる。

次に、上記めっき層（単層または多層）が形成されたコア 2 を加熱し、めっき層を所定の時間、熔融状態に保つ。

この加熱熔融は、はんだ被覆ボール 50 を、はんだの濡れ性の低い表面上（例えばステンレスまたはセラミック基板などの上）に配置し、大気圧に設定された A r などの不活性雰囲気内で、所定の時間、所定の温度に加熱して行う。加熱温度は、最終的にははんだ層 4 を構成する材料の融点よりも数 10℃ 高い温度にする。例えば、コア 2 を C u で形成し、めっき層を S n と A g との合金で形成し、めっき層に含まれる A g の質量百分率を約 3.5% とした場合（はんだ層 4 を構成する材料の融点（三元共晶点）は 216℃）、約 240℃ に加熱する。所定の時間の好ましい範囲は、10 分から 30 分である。

以上のように、めっき層を加熱し、所定の時間熔融状態に保つことによって、電解めっき工程でめっき層にトラップされた水分を除去することができる。これにより、はんだ層 4 に含まれる水分量が、標準

状態の水蒸気量で $100 \mu\text{l/g}$ 以下であるように制御された、はんだ被覆ボール 50 が作製される。

第 2 の方法は、図 1 (b) に示すように、はんだ層 4 を Sn 層と Ag 層との金属層で構成する多層構造とし、Ag 層を電解めっき法以外の方法、例えば蒸着法で形成するものである。上述したように、電解めっき法で Ag を含む金属層を形成した場合に水分がトラップされるので、Ag 層を電解めっき法以外の方法で形成する。これにより、はんだ層 4 に含まれる水分量が、上記値以下であるように制御された、はんだ被覆ボール 50 が作製される。

以下、少なくとも半導体チップを含む素子または装置において、はんだ被覆ボールが使用され得る接続構造を総称して半導体接続構造と呼ぶ。この半導体接続構造は、以下に説明する方法で形成される。

まず図 3 (a) に示すように、はんだ被覆ボール 50 と、このはんだ被覆ボール 50 を接合する所望の基板 20 とを用意する。基板 20 は、例えば、BGA (図 2) や CSP のインターポーザであり、基板 20 の主面には、導電材料で形成されたパッド 18 が設けられている。パッド 18 は例えば、Cu 層 12 と、Ni めっき層 14 と、Au めっき層 16 との積層体で構成される。次に、はんだ被覆ボール 50 をパッド 18 上に配置した状態で、はんだ被覆ボール 50 を加熱することによって、図 3 (b) に示すようにはんだ層 4 を溶融させる。溶融状態にあるはんだ層を図 3 (b) では 4A で示す。次に、この溶融状態にあるはんだ層 4A を冷却して固化させて、パッド 18 に接合する。以上により、半導体接続構造が形成される。

この半導体接続構造では、基板 20 に対するはんだ被覆ボール 50 の接合強度が高く、また、位置ずれなどの不具合が生じにくい。従って、信頼性の高い半導体接続構造が提供される。

以下、実施例を説明する。なお、本実施形態のはんだボールは、電
5 解めっき法を用いて好適に作製されるが、電解めっき法には、以下に
説明する方法に限られず、公知の方法を用いることができる。例えば
以下の実施例では、Sn と Ag との合金めっきのためのめっき液に、
アルカンスルホン酸浴（例えば特開平 8-13185 号公報、特開平
12-34593 号公報などを参照）を用いる場合を例示するが、こ
10 れに限らず、グルコン酸-ヨウ化物浴（例えば特開平 10-3699
5 号公報参照）または、酒石酸浴（例えば表面技術 49. 758（1
998）参照）を用いても良い。

（実施例 1）

実施例 1 のはんだ被覆ボール 50 は、はんだ層 4 が、単一の Sn と
15 Ag との合金層で構成されている。以下、実施例 1 のはんだ被覆ボ
ール 50 の製造方法を説明する。

まず、（a）直径 0.8 mm の球状の銅コアを 17.5% の HCl
水溶液を用いて室温で 1 分間前処理する。（b）これを室温で純水洗
浄する（浸漬 1 分、流水 1 分）。（c）有機酸に室温で 30 秒浸漬す
20 る。（d）メタンスルホン酸錫（Sn として 24 g/l）、メタンス
ルホン酸銀（Ag として 1.4 g/l）、およびスルホン酸、ヒドロ
キシカルボン酸、有機リン化合物、チオ尿素を含むめっき液（3
0℃）を用い、電流密度 0.30 A/dm² でめっきし、Sn と Ag
との合金めっき層（厚さ 35 μm）を形成する。（e）これを室温で
25 純水洗浄する（浸漬 1 分、流水 1 分）。（a）～（e）までの工程は

5 バレル容器の中で処理される。この後、はんだ被覆ボールをバレル容器から取り出し、（f）室温で純水洗浄し（浸漬2分、流水2分）、（g）60℃で10分間乾燥する。このはんだ被覆ボールを、大気圧、Ar雰囲気内に置いて、240℃、10分間加熱することによって、脱水した。

 以上のようにして実施例1のはんだ被覆ボール（Agの質量百分率3.5%）が作製された。

（実施例2）

10 実施例2のはんだ被覆ボール50は、はんだ層4が、Snめっき層6と、Ag蒸着層8との2層で構成されている。以下、実施例2のはんだ被覆ボール50の製造方法を説明する。

15 まず、（a）直径0.5mmの球状の銅コアを17.5%のHCl水溶液を用いて室温で1分間前処理する。（b）これを室温で純水洗浄する（浸漬1分、流水1分）。（c）有機酸に室温で30秒浸漬する。（d）メタンスルホン酸錫（Snとして60g/l）を含むめっき液（40℃）を用い、電流密度0.30A/dm²でめっきし、Snめっき層（厚さ34.2μm）を形成する。（e）これを室温で純水洗浄する（浸漬1分、流水1分）。（a）～（e）までの工程はバレル容器の中で処理される。この後、はんだ被覆ボールをバレル容器
20 から取り出し、（f）室温で純水洗浄し（浸漬2分、流水2分）、（i）60℃で10分間乾燥する。次に、（g）圧力 1×10^{-4} Paに減圧し、不活性ガスとしてArを導入して、圧力 1×10^{-2} Paの条件の下で、イオンプレーティング法によってAg膜（厚さ0.8μm）を形成する。（h）室温で純水洗浄し（浸漬2分、流水2分）、（i）60℃で10分間乾燥する。
25

以上のようにして実施例 2 のはんだ被覆ボール（A g の質量百分率 3. 7 %）が作製された。

（実施例 3）

実施例 3 のはんだ被覆ボール 50 は、はんだ層 4 が、S n めっき層 6 と、A g めっき層 8 との 2 層で構成されている。以下、実施例 3 のはんだ被覆ボール 50 の製造方法を説明する。

まず、（a）直径 0. 3 mm の球状の銅コアを 17. 5 % の H C l 水溶液を用いて室温で 1 分間前処理する。（b）これを室温で純水洗浄する（浸漬 1 分、流水 1 分）。（c）有機酸に室温で 30 秒浸漬する。（d）メタンスルホン酸錫（S n として 60 g / l）を含むめっき液（40℃）を用い、電流密度 0. 30 A / d m² でめっきし、S n めっき層（厚さ 10 μ m）を形成する。（e）これを室温で純水洗浄する（浸漬 1 分、流水 1 分）。（f）ヨウ化銀（A g として 20 g / l）を含むめっき液（40℃）を用い、電流密度 0. 10 A / d m² でめっきし、A g めっき層（厚さ 0. 24 μ m）を形成する。

（g）これを室温で純水洗浄する。（a）～（g）までの工程はバレル容器の中で処理される。この後、はんだ被覆ボールをバレル容器から取り出し、（h）室温で純水洗浄し（浸漬 2 分、流水 2 分）、

（i）60℃で 10 分間乾燥する。以上のようにして、実施例 3 のはんだ被覆ボール 50（A g の質量百分率 3. 6 %）が作製された。

なお、実施例 3 のはんだ被覆ボール 50 は A g めっき層の厚さが比較的薄いので、加熱溶融による脱水を行うことなくはんだ層に含まれる水分量を十分低くすることができたが、A g めっき層の厚さが大きく、はんだ層に含まれる水分量が、標準状態の水蒸気量で 100 μ l / g を超える場合には、上記工程（i）の後に、実施例 1 と同様の加

熱溶融による脱水工程を行うことにより、水分量を十分低くすることができる。

(比較例 1 ～ 3)

5 比較のために、比較例 1 ～ 3 のはんだ被覆ボールを作製した。比較例 1 ～ 3 のはんだ被覆ボールは、はんだ層 4 がいずれも単一の S n と A g との合金層で構成されており、加熱溶融による脱水を行っていない。

比較例 1 のはんだ被覆ボールは、加熱溶融による脱水を行わない以外は、実施例 1 と同様の方法を用いて作製されている。

10 比較例 2 のはんだ被覆ボールは、直径 0 . 5 m m の球状の銅コアを用いたこと以外は比較例 1 と同様の方法で作製されている。比較例 2 のはんだ被覆ボールの A g の質量百分率は、3 . 7 % である。

比較例 3 のはんだ被覆ボールは、直径 0 . 3 m m の球状の銅コアを用いたことおよび、めっき層の厚さを 1 0 μ m としたこと以外は比較例 1 と同様の方法で作製されている。比較例 3 のはんだ被覆ボールの A g の質量百分率は、3 . 6 % である。

(評価)

20 実施例および比較例のはんだ被覆ボールを評価するために、それぞれのはんだ被覆ボールに含まれる水分量を測定した。また、それぞれのはんだ被覆ボールを加熱溶融し、発生したボイドの数および最大直径を測定すると共に、写真撮影を行った。さらに、接合実験を行った。

ボイドの最大直径およびボイド数は、以下のようにして測定した。まず図 4 (a) に示すように、主面にフラックス 3 2 が配置された C u 基板 3 0 の上に、はんだ被覆ボールを配置した。次に、図 4 (b) に示すように、2 5 0 $^{\circ}$ C で 1 0 秒間加熱することにより、はんだ層 4

を溶融させた（溶融はんだ 4 A）。次に、図 4（c）に示すように、はんだ被覆ボールの Cu コア部分を除去した。Cu コアが除去された破面を上部から写真撮影すると共に、この破面に形成されたボイドの数および最大直径を測定した。ボイド数の測定には、直径 10 μ m 以上のボイドを対象とした。

接合実験は、以下のようにして行った。100 個のはんだ被覆ボールを図 4（a）に示すように Cu 基板 30 の上に配置した。次に図 4（b）に示すように、はんだ層 4 を加熱溶融させた後、冷却して固化し、基板 30 に接合させた。なお、加熱溶融は、上述したはんだ被覆ボールを配置した基板 30 を、内部が 250℃、かつ、窒素雰囲気
置換されたオープンに 10 秒間静置することによって行った。その後オープンから取り出して、室温まで放冷した。

上記の方法で得られた 100 個のはんだ被覆ボールのうち、基板 30 から外れた（落下した）ものの数を数えた。

（結果）

実施例 1 および比較例 1 のそれぞれの写真撮影の結果を、図 5（a）および（b）に示す。

実施例 1～3 および比較例 1～3 の水分量、ボイド数およびボイドの最大直径の測定結果、ならびに、接合実験における落下個数を下記の表 1 に示す。

(表 1)

	水分量 (μ l / g)	ポイドの 最大直径 サイズ (μ m)	ポイド 数 (個)	落下個数 (個 / 100 個)
実施例 1	30	—	0	0
実施例 2	65	—	0	0
実施例 3	80	—	0	0
比較例 1	190	80	12	1
比較例 2	180	60	15	2
比較例 3	180	55	9	1

表 1 から分かるように、実施例 1～3 のはんだ被覆ボールはいずれも水分量が 100μ l / g 以下であったのに対し、比較例 1～3 のはんだ被覆ボールはいずれも 100μ l / g を上回り、 $180 \sim 190 \mu$ l / g であった。なお、実施例 1 のはんだ被覆ボールは、加熱溶融脱水前の水分量が 190μ l / g (比較例 1 に対応) であったのが、加熱溶融脱水後に 30μ l / g となった。

図 5 (a) および表 1 から分かるように、実施例 1～3 の場合、全くポイドが観察されなかったのに対し、比較例 1～3 の場合、直径 $55 \sim 80 \mu$ m のポイドが $9 \sim 15$ 個 / mm^2 観察された。これにより、水分量が 100μ l / g 以下である本実施例のはんだ被覆ボールでは、ポイドの発生が効果的に抑制されたことが確認できた。また、表 1 から分かるように、実施例 1～3 の場合、接合不良が全く確認されなかったのに対して、比較例 1～3 の場合では接合不良が確認された。これにより、本実施例のはんだ被覆ボールでは、より確実に接合可能であることが分かった。

(実施形態 2)

実施形態 2 のはんだ被覆ボールは、実施形態 1 のはんだ被覆ボールと同様に、S n および A g を含むはんだ層 4 に含まれる水分量が、標準状態の水蒸気量で $100 \mu\text{l/g}$ 以下であるように制御されている。したがって実施形態 1 と同様に、はんだ層 4 を加熱溶融した際にボイドが形成されるのを十分抑制できる。また、後の実施例で説明するが、
5 はんだ層 4 に含まれる水分量が上記の値以下に制御されている場合、はんだ被覆ボール 50 の接合強度の低下および位置ずれなどの不具合を十分に抑制できることが実験的に確認された。

実施形態 2 では、はんだ層が、所定のめっき液を用いた電解めっき
10 法により形成される S n と A g との合金からなるはんだ層を含んでいることを主な特徴としている。

以下、図 1 (a) および (b) を参照して、実施形態 2 のはんだ被覆ボール 50 を説明する。

実施形態 2 のはんだ被覆ボールが備えるはんだ層は、少なくとも S
15 n と A g との合金から形成されたはんだ層を含んでいれば、図 1

(a) に示すように単層で形成されていてもよいし、図 1 (b) に示すように多層で形成されていてもよい。

はんだ層 4 が単層で形成されている場合、はんだ被覆ボール 50 は
図 1 (a) に示すように、コア 2 と、S n と A g との合金から形成さ
20 れたはんだ層 4 とを備える。

はんだ層 4 が多層で形成されている場合、はんだ被覆ボール 50 は
図 1 (b) に示すように、第 1 の金属層 6 と、第 1 の金属層 6 を包囲するように設けられた第 2 の金属層 8 とで構成されるはんだ層 4 を備える。第 1 の金属層 6 は例えば S n と A g との合金から形成されたは
25 んだ層であり、第 2 の金属層 8 は例えば A g から形成されたはんだ層

である。以下、第 1 の金属層 6 および第 2 の金属層 8 を、それぞれ、第 1 のはんだ層 6 および第 2 のはんだ層 8 と称する。

図 1 (b) に示すように、はんだ層 4 を多層構造にする場合であっても、実質的に、図 1 (a) に示す S n と A g との合金ではんだ層 4 を構成した場合と同様のはんだを、少なくとも接合状態において実現することができる。なお、はんだ層 4 を多層構造にする場合、はんだ層 4 を構成する各層の厚さを制御することにより、はんだ層 4 の組成を制御できる。

次に、図 1 (a) に示したはんだ被覆ボール 5 0 の製造方法を説明する。

まず、ボール状のコア 2 を用意する。

次に、コア 2 を包囲するように、S n と A g との合金からなるはんだ層 4 を電解めっき法を用いて形成する。めっき液には、トリス（3-ヒドロキシプロピル）フォスフィン 10～25 g / l、有機スルホン酸 S n 15～25 g / l、有機スルホン酸 A g を 0.3～1.5 g / l、有機スルホン酸 50～100 g / l およびアンモニアを含む溶液を用いる。アンモニアは溶液の P H を調整するために添加されている。P H は 3.5～5.0 に調整されていることが好ましい。有機スルホン酸 S n、有機スルホン酸 A g、および有機スルホン酸としては、それぞれ、後述の実施例で説明されているメタンスルホン酸 S n、メタンスルホン酸 A g およびメタンスルホン酸が好適に使用される。また、上記めっき液は、チオ尿素 3～12 g / l をさらに含んでいることがより好ましい。なお、このめっき液の詳細は、特開 2000-34593 号公報に説明されている。

上記のめっき液を用いて、A g 質量百分率が 2.5 % 以下の範囲になるように、はんだ層 4 を形成する。なお、電解めっきは、電流密度を 0.1 ~ 0.6 A / d m² とし、めっき液の温度 20 ~ 30 °C に制御して行うことが好ましい。

5 以上説明した方法により、はんだ層 4 に含まれる水分量が、標準状態の水蒸気量で 100 μ l / g 以下であるように制御されたはんだ被覆ボール 50 が作製される。上述した所定のめっき液を用いて電解めっきを行うことにより、特別な処理を別途行うことなく、はんだ層 4 に含まれる水分量を十分低くすることができる。

10 はんだ層 4 の A g 質量百分率を、2.5 % を超えるように設定したい場合には、図 1 (b) に示したように、はんだ層 4 を多層構造にすればよい。はんだ層 4 の A g 質量百分率が 2.5 % よりも大きい場合、はんだ層 4 を溶融したときに結晶構造がより微細化される。従って、はんだ被覆ボール 50 の接合強度を高くすることができる。

15 はんだ層が多層構造であるはんだ被覆ボール 50 は、上述した電解めっき法を用いて第 1 のはんだ層 6 を形成した後、A g を含む第 2 のはんだ層 8 を形成することによって作製される。はんだ層 4 を多層構造にする場合、第 1 のはんだ層 6 の A g 質量百分率を 0.5 % 以上にすることが好ましい。第 1 のはんだ層 6 の A g 質量百分率を 0.5 %
20 以上にすれば、第 1 のはんだ層 6 の表面粗さを十分小さくすることができるので、第 2 のはんだ層 8 との密着性を高くすることができる。A g からなる第 2 のはんだ層 8 は、例えば電解めっき法、蒸着法、またはコロイド法によって形成される。

25 電解めっき法で第 2 のはんだ層 8 を形成する場合、第 2 のはんだ層 8 の厚さを 0.5 μ m 以下に設定する。上述したように、電解めっき

法で形成されたはんだ層に水分がトラップされる理由は、主として、
A g 成分にあると考えられるため、A g 層の厚さを十分小さくすることによって、はんだ層にトラップされる水分量を少なくすることができ
るからである。

- 5 第2のはんだ層8を電解めっき法以外の方法で形成する場合、必ずしも厚さを0.5 μ m以下に設定する必要はないが、厚さを上記の値以下とすれば、熔融時にはんだ層が均一組成になりやすいので異常粒の形成を抑制できる。

10 以上説明した方法により、はんだ層4のA g 質量百分率が2.5%を上回り、かつ、はんだ層4に含まれる水分量が、標準状態の水蒸気量で100 μ l/g以下であるように制御されたはんだ被覆ボール50が作製される。

15 なお、第1のはんだ層6および第2のはんだ層8の厚さは、目的とするはんだの組成比に基づいて決定される。また、図1(b)に示したはんだ被覆ボール50は、第1のはんだ層6がA g 層であり、第2のはんだ層8がS nとA gとの合金層であってもよいが、耐酸化性に優れた方を外側(第2のはんだ層8)に形成することが好ましい。すなわち、S nとA gとの合金層は様々な組成粒が混在しているので、S nとA gとの合金層を第2のはんだ層8とした場合、はんだ被覆ポ
20 ールを大気中に長い時間放置すると、表面の酸化が進行しやすく、腐食による変形や、はんだ接合時の濡れ性が低下し、接合強度が低下してしまう。従って、第1のはんだ層6をS nとA gとの合金層とし、第2のはんだ層8をA g 層をとする方が好ましい。

25 また、はんだ層4におけるA gの質量百分率は、3.0%以上4.0%以下であることが好ましい。はんだ層4に含まれるA gの質量百

分率が約 3.5%であれば、加熱によって Sn-Ag の二元共晶反応が起こり、単一の融点（約 221℃）が得られるからである。後で説明するように、はんだ層の成分を共晶組成に設定すると、接合強度を十分に高くすることができるなど、様々な利点が見られる。また、Ag の質量百分率が 4.0%を超えると、加熱によって数十 μm の粗大な Ag₃Sn 板状初晶（または針状初晶）が晶出し、はんだ層に亀裂などを生じさせる原因になるので、Ag の質量百分率は 4.0%以下が好ましい（「鉛フリーはんだ付け技術 環境調和型実装の切り札」菅沼克昭著、工業調査会出版、（2001年1月20日）参照）。

コア 2 は、例えば Cu で形成される。コア 2 を Cu で形成した場合、加熱時にコア 2 から はんだ層 4 に Cu が拡散し、この Cu と、はんだ層 4 に含まれている Sn および Ag とが、はんだを構成する材料となる。すなわち Sn-Ag-Cu 系のはんだが得られる。

コア 2 を Cu で形成する場合、はんだ層 4 に含まれる Ag の質量百分率を 2.0%以上 4.0%以下、より好ましくは、約 3.5%に設定することが望ましい。はんだ層 4 に含まれる Ag の質量百分率が上記の値であれば、加熱によって Sn-Ag-Cu の三元共晶反応が起こり、単一の融点（約 216℃）が得られるからである。また、この融点（約 216℃）は、Sn-Ag の二元共晶の融点（約 221℃）よりも低い。融点は、昇温速度 2℃/分で測定した DTA 曲線のオンセット温度（溶融開始温度）とした。

なお、はんだ層の成分を共晶組成に設定すると、様々な利点が見られる。例えば、はんだ層を溶融状態にした場合に流動性が高く、作業性に優れる。また、固化したはんだの組成および組織の均一性が高いので、機械的な強度が高く、せん断強さ、引っ張り強さおよび耐衝撃

性が高い。従って、共晶組成を有するはんだ層を用いることが好ましい。

コア 2 の材料は Cu に限られない。コア 2 は例えば A 1 などの金属で形成してもよいし、樹脂で形成してもよい。コア 2 を樹脂で形成する場合には、コア 2 の表面に Ni などの金属層を例えば無電解めっき法で形成し、その上にはんだ層 4 を例えば電解めっき法で形成することが好ましい。

コア 2 の直径は、典型的には、0.05 mm 以上 1 mm 以下の範囲にある。コア 2 のサイズが上記の範囲にある場合、接合時の強度を十分高くすることができる。また、十分高い密度で基板等に接合することができる。Sn と Ag との合金で形成されたはんだ層 4 または 6 の厚さは、典型的には、3 μ m 以上 50 μ m 以下である。

実施形態 2 のはんだ被覆ボール 50 も実施形態 1 のはんだ被覆ボール 50 と同様に、BGA（図 2 参照）や CSP などの入出力端子に用いられる。このはんだ被覆ボール 50 を用いれば、加熱溶融した際にボイドが形成されるのが十分抑制されるので、インターポーザ 62 にはんだ被覆ボール 50 を固定する際の接続不良や、位置ずれを抑制できるため、BGA の信頼性を高くすることができる。

また、実施形態 1 と同様に、実施形態 2 のはんだ被覆ボール 50 を用いることにより、基板 20 に対するはんだ被覆ボール 50 の接合強度が高く、位置ずれなどの不具合が生じにくい、信頼性の高い半導体接続構造を提供することができる。この半導体接続構造は、実施形態 1 で図 3 を参照しながら説明した方法と同じ方法を用いることにより作製される。

以下、実施例を説明する。

(実施例 4)

実施例 4 のはんだ被覆ボール 50 は、はんだ層 4 が、単一の Sn と Ag との合金層で構成されている。以下、実施例 4 のはんだ被覆ボール 50 の製造方法を説明する。

- 5 まず、直径 0.85 mm の球状の銅コア 2 を用意する。また、トリス (3-ヒドロキシプロピル) フォスフィン を 15 g / l、メタンスルホン酸 Sn (Sn として 24 g / l)、メタンスルホン酸 Ag (Ag として 0.7 g / l)、メタンスルホン酸 を 60 g / l、およびチオ尿素 5 g / l を含む溶液を用意し、アンモニア塩を添加して、PH
- 10 4.0 に調整されためっき液を用意する。

上記めっき液を用い、Sn を陽極電極として電流密度 0.30 A / dm²、浴温 30℃ でめっきを行い、Sn と Ag との合金めっき層 (厚さ 35 μm) 4 を銅コア 2 の表面に形成する。上記電解めっき工程は、バレル容器の中で処理される。

- 15 以上の方法により、実施例 4 のはんだ被覆ボール (はんだ層 4 の Ag の質量百分率が 1.8%) が作製された。

(実施例 5)

実施例 5 のはんだ被覆ボール 50 も実施例 4 と同様に、はんだ層 4 が、単一の Sn と Ag との合金層で構成されている。以下、実施例 5

20 のはんだ被覆ボール 50 の製造方法を説明する。

まず、直径 0.60 mm の球状の銅コア 2 を用意する。また、トリス (3-ヒドロキシプロピル) フォスフィン を 20 g / l、メタンスルホン酸 Sn (Sn として 24 g / l)、メタンスルホン酸 Ag (Ag として 0.95 g / l)、メタンスルホン酸 を 70 g / l、および

チオ尿素 5 g / l を含む溶液を用意し、アンモニア塩を添加して、PH 4. 0 に調整されためっき液を用意する。

上記めっき液を用い、Sn を陽極電極として電流密度 0. 30 A / dm²、浴温 20℃ でめっきし、Sn と Ag との合金めっき層（厚さ 20 μm）4 を銅コア 2 の表面に形成する。上記電解めっき工程は、
5 バレル容器の中で処理される。

以上の方法により、実施例 5 のはんだ被覆ボール（Ag の質量百分率 2. 4 %）が作製された。

（実施例 6）

10 実施例 6 のはんだ被覆ボール 50 は、はんだ層 4 が、Sn と Ag との合金層 6 と、Ag 層 8 との 2 層で構成されている。以下、実施例 6 のはんだ被覆ボール 50 の製造方法を説明する。

まず、直径 0. 50 mm の球状の銅コア 2 を用意する。また、トリス（3-ヒドロキシプロピル）フォスフィンを 13 g / l、メタンスルホン酸 Sn（Sn として 24 g / l）、メタンスルホン酸 Ag（Ag として 0. 4 g / l）、およびメタンスルホン酸を 50 g / l を含む溶液を用意し、アンモニアを添加して、PH 4. 0 に調整されためっき液を用意する。
15

上記めっき液を用い、Sn を陽極電極として電流密度 0. 30 A / dm²、浴温 30℃ でめっきし、Sn と Ag との合金層（厚さ 10 μm）6 を銅コア 2 の表面に形成する。合金層 6 における Ag の質量百分率は 1. 0 % である。
20

次に、ヨウ化銀めっき浴を用いて電解めっき法により、上記合金層 6 の上に Ag 層（厚さ 0. 17 μm）8 を形成する。電解めっき工程
25 は、バレル容器の中で処理される。

以上の方法により、実施例 6 のはんだ被覆ボールが作製された。このはんだ被覆ボールのはんだ層 4 は、S n と A g との合金層 6 と A g 層 8 とで構成され、はんだ層 4 における A g の質量百分率は 3. 5 % である。

5 比較のために、以下に説明する比較例 4 ～ 6 のはんだ被覆ボールを作製した。

(比較例 4)

比較例 4 のはんだ被覆ボールは、以下のめっき液を用いて電解めっきを行うことにおいて実施例 4 と異なる。比較例 4 で用いためっき液
10 は、メタンスルホン酸 S n (S n として 2 0 g / l)、メタンスルホン酸 A g (A g として 0. 3 g / l)、およびメタンスルホン酸 (1 0 0 g / l) を含み、P H が 1. 0 未満に調整されている。

上記めっき液を用い、浴温を 2 5 ℃とする以外は実施例 4 と同様の条件でめっきし、S n と A g との合金めっき層 (厚さ 3 5 μ m) を銅
15 コアの表面に形成する。以上の方法により、比較例 4 のはんだ被覆ボール (A g の質量百分率 1. 8 %) が作製された。

(比較例 5)

比較例 5 のはんだ被覆ボールは、以下のめっき液を用いて電解めっきを行うことにおいて実施例 5 と異なる。比較例 5 で用いためっき液
20 は、硫酸 S n (S n として 1 7 g / l)、硫酸 A g (A g として 0. 4 g / l)、およびヨウ化カリウム (2 0 0 g / l) を含み、P H が 9. 0 に調整されている。

上記めっき液を用い、浴温を 2 5 ℃とする以外は実施例 5 と同様の条件でめっきし、S n と A g との合金めっき層 (厚さ 2 0 μ m) を銅

コアの表面に形成する。以上の方法により、比較例 5 のはんだ被覆ボール（A g の質量百分率 2. 4 %）が作製された。

（比較例 6）

比較例 6 のはんだ被覆ボールは、S n と A g との合金めっき用に以下のめっき液を用いることにおいて実施例 6 と異なる。比較例 6 で用いためっき液は、メタンスルホン酸 S n（S n として 1 8 g / l）、メタンスルホン酸 A g（A g として 0. 2 g / l）、およびメタンスルホン酸（1 0 0 g / l）を含み、P H が 1. 0 未満に調整されている。

上記めっき液を用い、浴温を 2 5 ℃とする以外は実施例 6 と同様の条件でめっきし、S n と A g との合金めっき層（厚さ 1 0 μ m）を銅コアの表面に形成する。合金めっき層における A g の質量百分率は 1. 0 % である。

さらに、実施例 6 と同様のヨウ化銀めっき浴を用いて、上記合金めっき層の上に A g 層（厚さ 0. 1 7 μ m）を形成する。

以上の方法により、比較例 6 のはんだ被覆ボールが作製された。このはんだ被覆ボールのはんだ層は、S n と A g との合金めっき層と A g 層とで構成され、はんだ層における A g の質量百分率は 3. 5 % である。

（評価）

実施例および比較例のはんだ被覆ボールを評価するために、それぞれのはんだ被覆ボールに含まれる水分量を測定した。また、それぞれのはんだ被覆ボールを加熱溶融し、発生したボイドの数および最大直径を測定した。さらに、接合実験を行った。

ポイドの最大直径およびポイド数は、以下のようにして測定した。
まず図4 (a) に示すように、主面にフラックス32が配置されたCu基板30の上に、はんだ被覆ボールを配置した。次に、図4 (b) に示すように、250℃で10秒間加熱することにより、はんだ層4
5 を溶融させた（溶融はんだ4A）。次に、図4 (c) に示すように、
はんだ被覆ボールのCuコア部分を除去した。Cuコアが除去された
破面を上部から写真撮影すると共に、この破面に形成されたポイドの
数および最大直径を測定した。ポイド数の測定には、直径10μm以
上のポイドを対象とした。

10 接合実験は、以下のようにして行った。100個のはんだ被覆ボールを図4 (a) に示すようにCu基板30の上に配置した。次に図4
(b) に示すように、はんだ層4を加熱溶融させた後、冷却して固化
し、基板30に接合させた。なお、加熱溶融は、上述したはんだ被覆
ボールを配置した基板30を、内部が250℃、かつ、窒素雰囲気
15 置換されたオープンに10秒間静置することによって行った。その後
オープンから取り出して、室温まで放冷した。

上記の方法で得られた100個のはんだ被覆ボールのうち、基板30から外れた（落下した）ものの数を数えた。

（結果）

20 実施例4～6および比較例4～6の水分量、ポイド数およびポイドの最大直径の測定結果、ならびに、接合実験における落下個数を下記の表2に示す。

(表 2)

	水分量 (μ l / g)	ボイドの 最大直径 サイズ (μ m)	ボイド 数 (個)	落下個数 (個 / 100 個)
実施例 4	5 0	—	0	0
実施例 5	7 0	—	0	0
実施例 6	8 0	—	0	0
比較例 4	2 0 0	8 0	1 4	1
比較例 5	2 0 0	7 0	1 6	1
比較例 6	2 0 0	6 0	1 2	1

表 2 から分かるように、実施例 4～6 のはんだ被覆ボールはいずれも水分量が 100 μ l / g 以下であったのに対し、比較例 4～6 のはんだ被覆ボールはいずれも 200 μ l / g であった。

表 2 から分かるように、実施例 4～6 の場合、全くボイドが観察されなかったのに対し、比較例 4～6 の場合、直径 60～80 μ m のボイドが 12～16 個 / mm² 観察された。これにより、水分量が 100 μ l / g 以下である本実施例のはんだ被覆ボールでは、ボイドの発生が効果的に抑制されたことが確認できた。また、表 2 から分かるように、実施例 4～6 の場合、接合不良が全く確認されなかったのに対して、比較例 4～6 の場合では接合不良が確認された。これにより、本実施例のはんだ被覆ボールでは、より確実に接合可能であることが分かった。

産業上の利用可能性

本発明により、加熱溶融時におけるボイドの発生が抑制された Sn-Ag 系はんだ層を有するはんだ被覆ボール、およびその製造方法を

提供することができた。本発明のはんだ被覆ボールは、BGAやCSPなどの入出力端子に好適に用いられる。

請 求 の 範 囲

1. ボール状のコアと、

前記コアを包囲するように設けられた S n および A g を含むはんだ
5 層とを有し、

前記はんだ層に含まれる水分量が、標準状態の水蒸気量で 1 0 0 μ
l / g 以下である、はんだ被覆ボール。

2. 前記はんだ層は、S n と A g との合金を含む、請求項 1 に記載
10 のはんだ被覆ボール。

3. 前記はんだ層は、前記コアを包囲するように設けられた第 1 の
金属層と、前記第 1 の金属層を包囲するように設けられた第 2 の金属
層とを有し、

15 前記第 1 の金属層および前記第 2 の金属層のいずれか一方は S n を
含み、他方は A g を含む、請求項 1 に記載のはんだ被覆ボール。

4. 前記コアは C u 、 A l 、または樹脂で形成されている、請求項
1 から 3 のいずれかに記載のはんだ被覆ボール。

20 5. 前記はんだ層の A g の質量百分率が、0. 5 % 以上 4. 0 % 以
下である、請求項 1 から 4 のいずれかに記載のはんだ被覆ボール。

6. 前記はんだ層は、C u 、 S n および、A g を含む、請求項 1 か
25 ら 5 のいずれかに記載のはんだ被覆ボール。

7. 前記はんだ層の A g の質量百分率が 3. 5 % である、請求項 6 に記載のはんだ被覆ボール。

8. ボール状のコアを用意する工程と、

5 電解めっき法を用いて、前記コアを包囲するように、S n および A g を含むめっき層を形成する工程と、

前記めっき層が形成された前記コアを加熱し、前記めっき層を所定の時間熔融状態に保つ工程と、

10 熔融状態にある前記めっき層を固化してはんだ層を形成する工程と、を包含する、はんだ被覆ボールの製造方法。

9. 前記めっき層を形成する工程は、S n と A g とを含む合金めっき層を形成する工程を含む、請求項 8 に記載のはんだ被覆ボールの製造方法。

15

10. 前記めっき層を形成する工程は、さらに、A g を含むめっき層を形成する工程を含む、請求項 9 に記載のはんだ被覆ボールの製造方法。

20

11. 前記めっき層を形成する工程は、

前記コアを包囲するように、S n を含む第 1 めっき層を形成する工程と、

前記コアを包囲するように、A g を含む第 2 めっき層を形成する工程とを包含する、請求項 8 に記載のはんだ被覆ボールの製造方法。

25

1 2 . 前記はんだ層はC u、S nおよびA gを含む、請求項 8 から
1 1 のいずれかに記載のはんだ被覆ボールの製造方法。

1 3 . 前記はんだ層は、A gの質量百分率が0 . 5 %以上4 . 0 %
5 以下である、請求項 1 2 に記載のはんだ被覆ボールの製造方法。

1 4 . 前記はんだ層は、A gの質量百分率が3 . 5 %である、請求
項 1 2 に記載のはんだ被覆ボールの製造方法。

1 0 1 5 . 請求項 8 から 1 4 のいずれかに記載の方法で製造された、は
んだ被覆ボール。

1 6 . ボール状のコアを用意する工程と、

前記コアを包囲するようにS nおよびA gを含むはんだ層を形成す
1 5 る工程とを包含し、

前記はんだ層を形成する工程は、

トリス（3－ヒドロキシプロピル）フォスフィン1 0～2 5 g／l、
有機スルホン酸S n 1 5～2 5 g／l、有機スルホン酸A g 0 . 3～
1 . 5 g／l、有機スルホン酸5 0～1 0 0 g／l、およびアンモニ
2 0 アを含むめっき液を用いて電解めっき法により、S nとA gとの合金
を含む第 1 のはんだ層を形成する工程を含み、

前記第 1 のはんだ層のA gの質量百分率が0 . 5 %以上2 . 5 %以
下である、はんだ被覆ボールの製造方法。

17. 前記めっき液は、チオ尿素 3 ～ 12 g / l をさらに含む、請求項 16 に記載のはんだ被覆ボールの製造方法。

5 18. 前記はんだ層を形成する工程は、さらに、Agを含む第2のはんだ層を形成する工程を含む、請求項 16 または 17 に記載のはんだ被覆ボールの製造方法。

10 19. 前記第2のはんだ層は、電解めっき法、蒸着法またはコロイド法によって形成される、請求項 18 に記載のはんだ被覆ボールの製造方法。

15 20. 前記第2のはんだ層は電解めっき法によって形成され、かつ厚さが 0.5 μ m 以下である、請求項 19 に記載のはんだ被覆ボールの製造方法。

21. 前記はんだ層の Ag の質量百分率が 3.0 % 以上 4.0 % 以下である、請求項 18 から 20 のいずれかに記載のはんだ被覆ボールの製造方法。

20 22. 前記第1のはんだ層は、厚さが 3 μ m 以上 50 μ m 以下である、請求項 16 から 21 のいずれかに記載のはんだ被覆ボールの製造方法。

25 23. 前記コアは Cu、Al、または樹脂で形成されている、請求項 16 から 22 のいずれかに記載のはんだ被覆ボールの製造方法。

24. 前記はんだ層の Ag の質量百分率が 3.5% である、請求項 16 から 23 のいずれかに記載のはんだ被覆ボールの製造方法。

5 25. 前記コアは、直径が 0.05 mm 以上 1 mm 以下である、請求項 16 から 24 のいずれかに記載のはんだ被覆ボールの製造方法。

26. 請求項 16 から 25 のいずれかに記載の方法で製造された、はんだ被覆ボール。

10 27. 請求項 8 から 14 および 16 から 25 のいずれかに記載された方法を用いて製造されたはんだ被覆ボールを用意する工程と、

導電材料で形成されたパッドが配置された基板を用意する工程と、

15 前記はんだ被覆ボールを前記パッド上に配置した状態で、前記はんだ被覆ボールを加熱することによって、前記はんだ層を熔融状態にする工程と、

前記熔融状態にあるはんだ層を固化する工程とを包含する、半導体接続構造の形成方法。

28. ボール状のコアと、

20 前記コアを包囲するように設けられた Sn および Ag を含むはんだ層とを有するはんだ被覆ボールであって、

前記はんだ層は、Sn と Ag との合金から形成された第 1 のはんだ層を含み、

前記第 1 のはんだ層の A g の質量百分率が 0. 5 % 以上 2. 5 % 以下であり、かつ、前記はんだ層に含まれる水分量が、標準状態の水蒸気量で $100 \mu\text{l} / \text{g}$ 以下である、はんだ被覆ボール。

- 5 29. 前記はんだ層は、前記第 1 のはんだ層を包囲するように設けられた第 2 のはんだ層をさらに含み、
- 前記第 2 のはんだ層は A g を含み、厚さが $0.5 \mu\text{m}$ 以下である、請求項 28 に記載のはんだ被覆ボール。

- 10 30. 前記はんだ層の A g の質量百分率が、3. 0 % 以上 4. 0 % 以下である、請求項 29 に記載のはんだ被覆ボール。

31. 前記第 1 のはんだ層は、厚さが $3 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下である、請求項 28 から 30 のいずれかに記載のはんだ被覆ボール。

15

32. 前記コアは Cu、Al、または樹脂で形成されている、請求項 28 から 31 のいずれかに記載のはんだ被覆ボール。

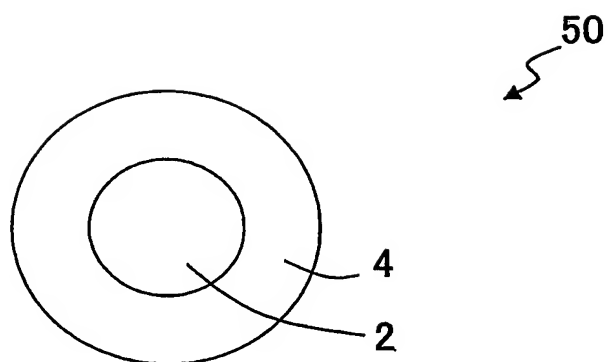
33. 前記はんだ層の A g の質量百分率が 3. 5 % である、請求項 20 30 から 32 のいずれかに記載のはんだ被覆ボール。

34. 前記コアは、直径が 0.05mm 以上 1mm 以下である、請求項 28 から 33 のいずれかに記載のはんだ被覆ボール。

35. 請求項1から7、15、26、および28から34のいずれかに記載のはんだ被覆ボールを備える、半導体装置。

図 1

(a)



(b)

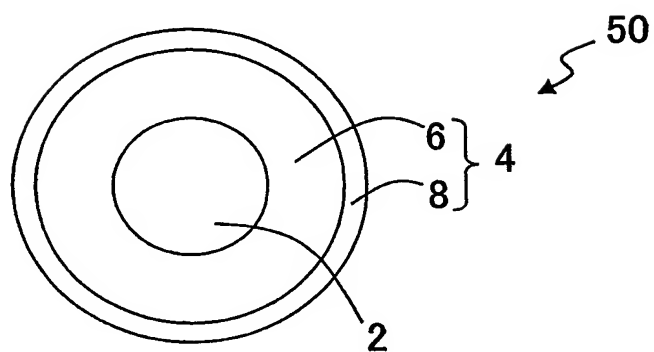


図2

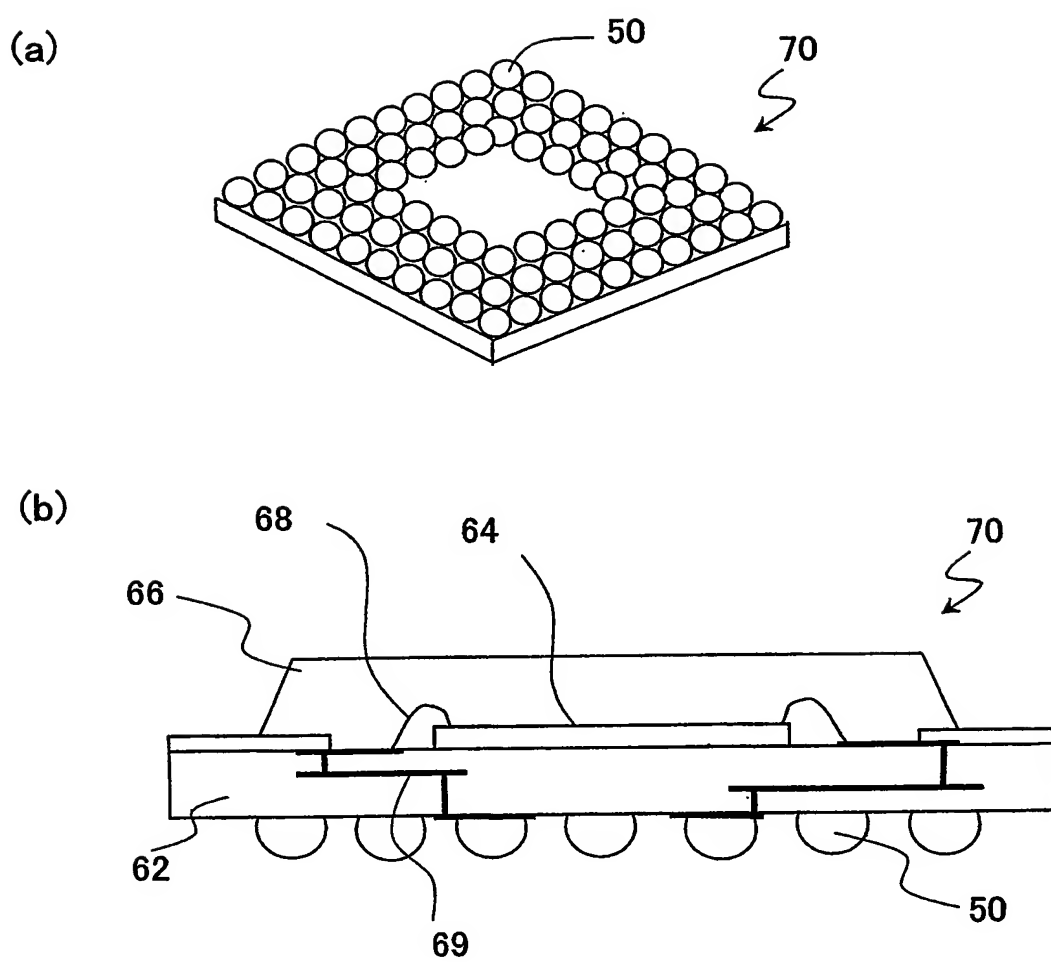


図3

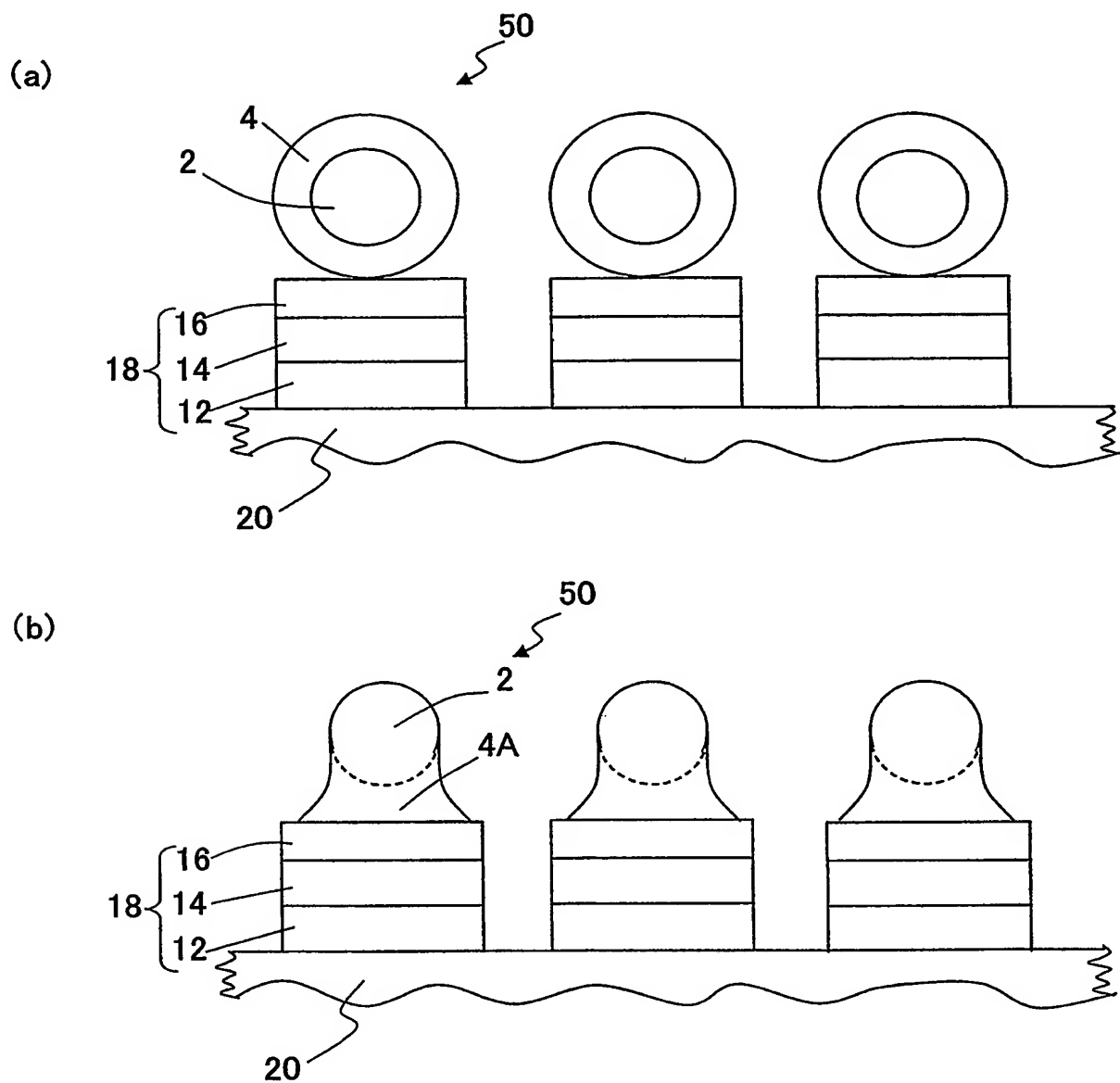


図4

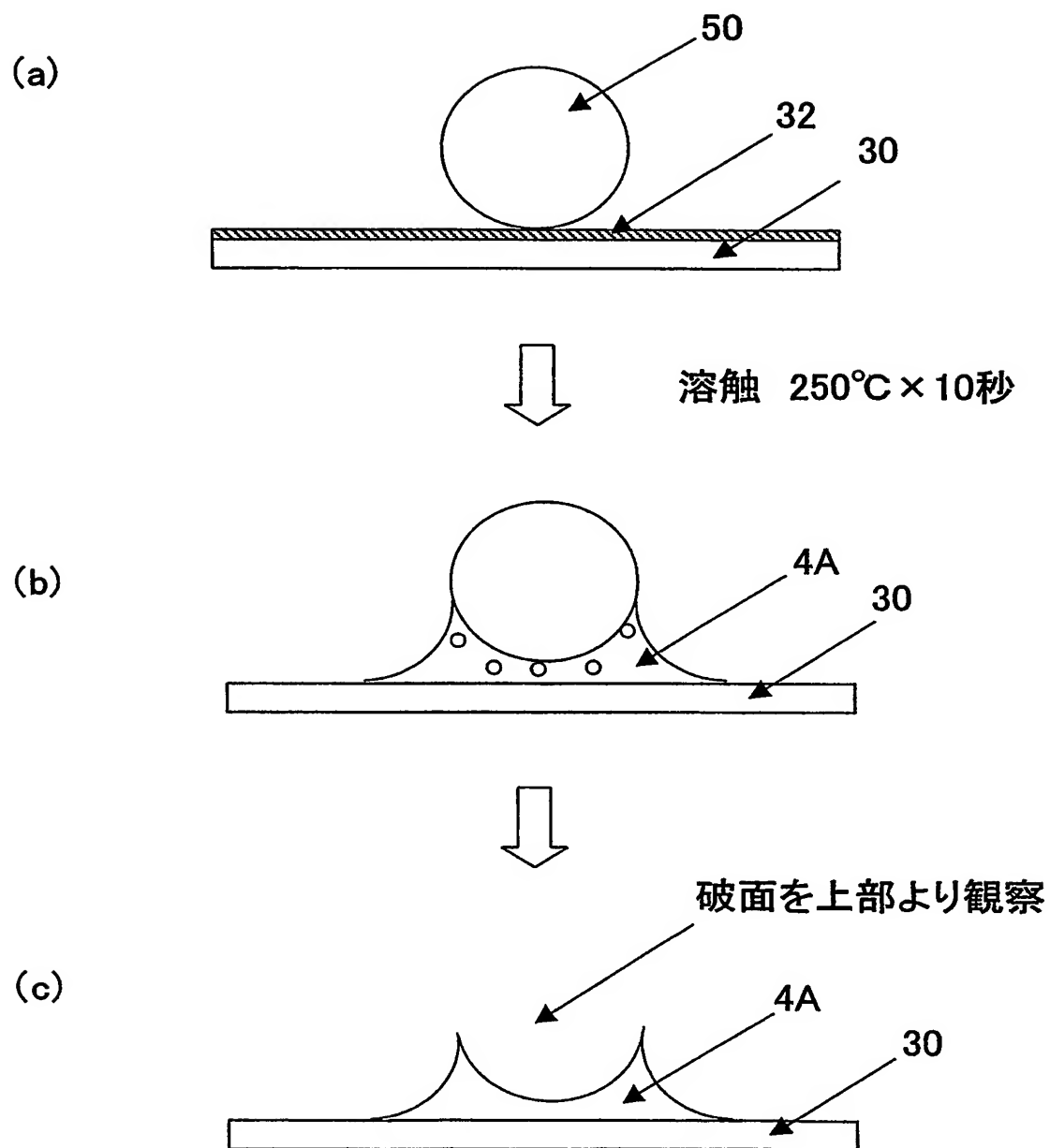
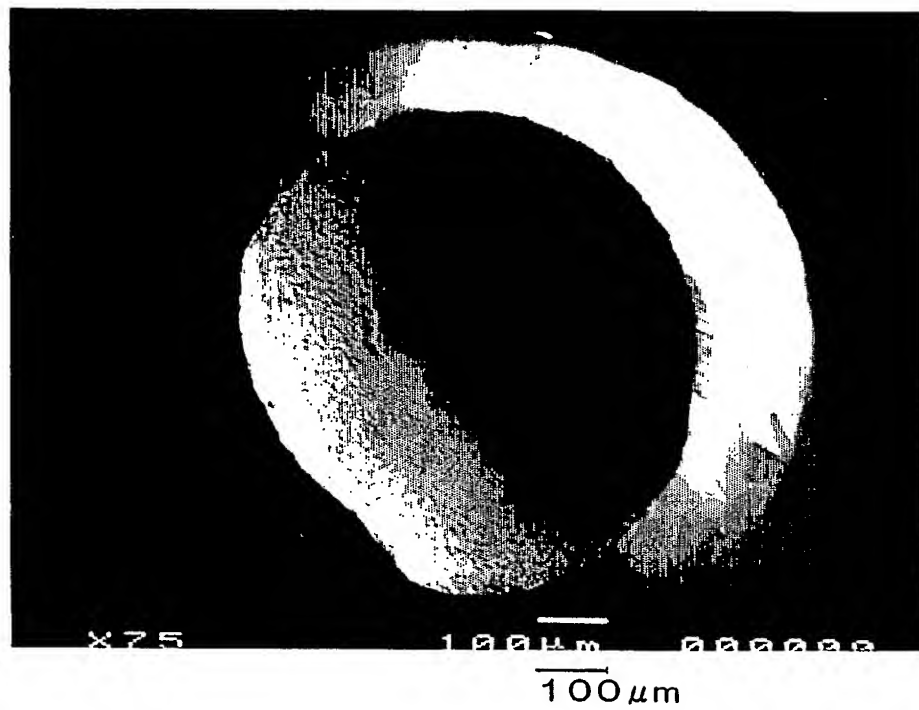
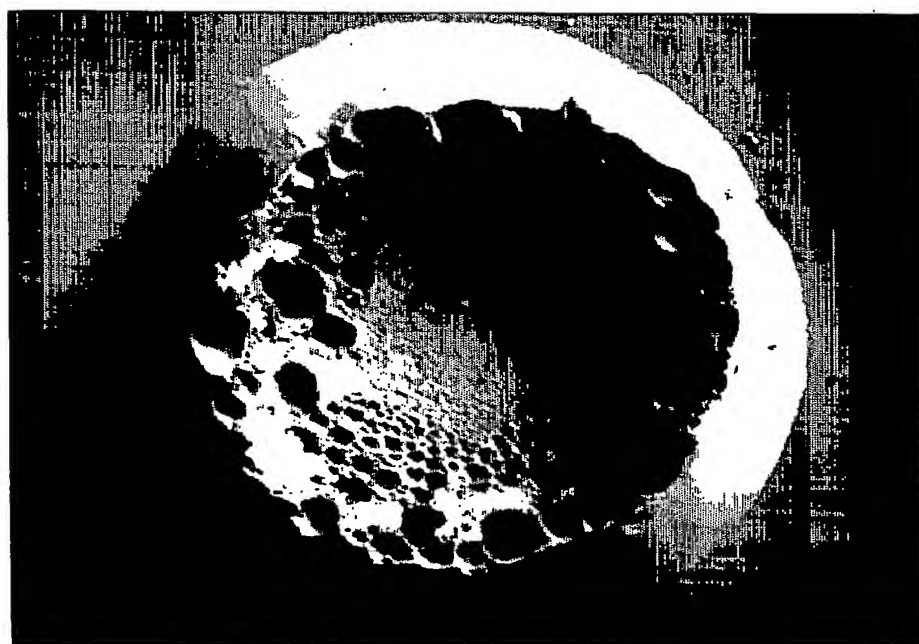


図5

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12183

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H05K3/34, H01L23/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H05K3/34, H01L23/12, B23K35/26-35/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-57177 A (Hitachi Metals, Ltd.), 22 February, 2002 (22.02.02), & US 2002/51728 A1	1-35
A	JP 2002-239780 A (Nippon Steel Corp.), 28 August, 2002 (28.08.02), (Family: none)	1-35
A	JP 2001-332641 A (Hitachi, Ltd.), 30 November, 2001 (30.11.01), (Family: none)	1-35
A	JP 2001-150183 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 05 June, 2001 (05.06.01), & WO 99/64199 A1 & US 2002/46627 A1 & AU 4164999 A	1-35

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 December, 2003 (12.12.03)

Date of mailing of the international search report
24 December, 2003 (24.12.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12183

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-34593 A (Kabushiki Kaisha Daiwa Kasei Kenkyusho), 02 February, 2000 (02.02.00), & US 6183545 B1	16-27, 35

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H05K3/34, H01L23/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H05K3/34, H01L23/12, B23K35/26-35/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-57177 A (日立金属株式会社) 2002.02.22 & US 2002/51728 A1	1-35
A	JP 2002-239780 A (新日本製鐵株式会社) 2002.08.28 (ファミリーなし)	1-35
A	JP 2001-332641 A (株式会社日立製作所) 2001.11.30 (ファミリーなし)	1-35

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.12.03

国際調査報告の発送日

24.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鏡 宣宏



3S

9341

電話番号 03-3581-1101 内線 3389

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-150183 A (昭和電工株式会社) 2001. 06. 05 & WO99/64199 A1 & U S 2002/46627 A1 & AU 4164999 A	1-35
A	JP 2000-34593 A (株式会社大和化成研究所) 2000. 02. 02. & US 6183545 B1	16-27, 35